

Vergleichende präparative Untersuchungen
über das Verhalten
mono- und perfluorierter Carbonsäurehalogenide
gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen

von

Helmut Werner Kranz
aus Nürnberg

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548411_0090

Vergleichende präparative Untersuchungen
über das Verhalten
mono- und perfluorierter Carbonsäurehalogenide
gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Helmut Werner Kranz
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Privatdozent Dr. Ekkehard Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Privatdozent Dr. Ekkehard Lindner,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen,
für die Diskussion der IR-Spektren
und vor allem für das mir
stets entgegengebrachte Vertrauen
zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
danke ich herzlichst für
die großzügige Förderung meiner Arbeit
sowie für das mir stets gewährte Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Allgemeiner Teil</u>	1
A. Umsetzungen von Lewis-Säuren mit fluorierten Acyl- halogeniden	3
I. Darstellung von Trifluoracetylium-hexafluoro- antimonat(V) und -arsenat(V)	3
a) Trifluoracetylium-hexafluoroantimonat(V)	5
b) Trifluoracetylium-hexafluoroarsenat(V)	8
II. Darstellung von Monofluoracetylium-hexafluoro- antimonat(V)	10
Infrarotspektren und Bindungsfragen	12
B. Umsetzungen von Lewis-Basen mit fluorierten Acyl- halogeniden	16
I. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyl- diphenylphosphinen	17
Infrarotspektren und Bindungsfragen	21
II. Darstellung und Eigenschaften von Perfluor- acyldiphenylarsinen	24
Infrarotspektren und Bindungsfragen	26
III. Das Verhalten von Monofluoracetylhalogeniden gegenüber metall-, phosphor- und arsenorgani- schen Lewis-Basen	29
a) Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluor- acetyl-kobalt	20
Infrarotspektren und Bindungsfragen	31
b) Darstellung von Monofluoracetyldiphenyl- phosphin und -arsin	35

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Vorbemerkungen	37
1. Arbeitsmethodik	37
2. Darstellung der Ausgangsmaterialien	39
3. Bemerkungen zu den Analysen	41
4. Bemerkungen zu den Messungen	41
II. Darstellung von Trifluoracetylium-hexafluoroanti- monat(V) und -arsenat(V)	42
a) Protonenfreie Trifluoracetyl- und Pentafluor- propionylhalogenide	42
b) Trifluoracetylium-hexafluoroantimonat(V)	43
Reaktion mit Benzol	44
c) Trifluoracetylium-hexafluoroarsenat(V)	44
III. Darstellung von Monofluoracetylium-hexafluoro- antimonat(V)	45
Reaktion mit Benzol	46
IV. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyl- diphenylphosphinen	47
a) Perfluoracyldiphenylphosphine	47
1. Trifluoracetyldiphenylphosphin	47
2. Pentafluorpropionyldiphenylphosphin	47
b) Perfluoralkyldiphenylphosphine	48
1. Trifluormethyldiphenylphosphin	48
2. Pentafluorpropionyldiphenylphosphin	48
V. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyl- diphenylarsinen	49
a) Trifluoracetyldiphenylarsin	49
b) Pentafluorpropionyldiphenylarsin	50

VI. Das Verhalten von Monofluoracetylhalogeniden gegen- über metall-, phosphor- und arsenorganischen Lewis- Basen	50
a) Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl- kobalt	50
b) Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluormethyl- kobalt	51
c) Monofluoracetyldiphenylphosphin und -arsin	52
1. Monofluoracetyldiphenylphosphin	52
2. Monofluoracetyldiphenylarsin	52
Zusammenfassung	54

ALLGEMEINER TEIL

In einer Reihe von früheren Arbeiten sind bereits zahlreiche Umsetzungen von Acylhalogeniden mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen untersucht worden. So gelangt man bei der Reaktion von Acylchloriden oder -bromiden mit Silber(I)-fluorokomplexen des Typs $\text{Ag}\{\text{MF}_n\}$ ($\text{M} = \text{B}$: $n = 4$; $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$: $n = 6$) bzw. bei der Einwirkung von Acylfluoriden auf die, den obengenannten Silberkomplexen zugrundeliegenden starken Lewis-Säuren $\text{BF}_3^{1,2)}$, $\text{PF}_5^{2)}$, $\text{AsF}_5^{2)}$ und $\text{SbF}_5^{2)}$, zu Acylium-Kationen oder polarisierten Donor-Acceptor-Komplexen, deren Strukturen und Bindungsverhältnisse durch verschiedene physikalisch-chemische, insbesondere aber spektroskopische Untersuchungen gesichert worden sind¹⁻⁵⁾. Umsetzungen von reinen und perfluorierten Acylhalogeniden mit Lewis-Basen beschränkten sich bisher vor allem auf homogene und substituierte Carbonylmetal-

-
- 1) F.SEEL, Z.anorg.allg.Chem. 250,331 (1943); 252,24 (1943).
 - 2) G.A.OLAH, S.J.KUHN, W.S.TOLGYESI und E.B.BAKER, J.Amer.chem.Soc. 84,2733 (1962).
 - 3) H.BURTON und P.F.G.PRAILL, J.chem.Soc. (London) 1950,2034.
 - 4) B.P.SUSZ und J.-J.WUHRMANN, Helv.chim.Acta 40,722 (1957).
 - 5) D.COOK, Canad.J.Chem. 37,48 (1959); 40,480 (1962).

late⁶⁻¹⁵⁾, während das Verhalten von organischen Alkali-phosphiden lediglich gegenüber nichthalogenierten Acylhalogeniden^{16,17)} untersucht worden ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden deshalb die noch unbekannten Reaktionen von per- und monofluorierten Acylhalogeniden bzw. der entspr. Carbonsäureanhydride gegenüber den obengenannten Lewis-Säuren sowie den starken Lewis-Basen $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ eingehend behandelt.

-
- 6) W.BECK, W.HIEBER und H.TENGLER, Chem.Ber. 94,862 (1961).
 - 7) W.HIEBER, W.BECK und E.LINDNER, Z.Naturforsch. 16b,229 (1961).
 - 8) W.R.McCLELLAN, J.Amer.chem.Soc. 83,1598 (1961).
 - 9) W.HIEBER und E.LINDNER, Chem.Ber. 95,2042 (1962).
 - 10) C.HERGET, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962.
 - 11) H.D.KAESZ, R.B.KING und F.G.A.STONE, Z.Naturforsch. 15b,763 (1960).
 - 12) T.H.COFFIELD, J.KOZIKOWSKI und R.D.CLOSSON, Abstracts of the Internat. Conf. on Coordination Chem., London, April 1959, S.126.
 - 13) R.B.KING, S.L.STAFFORD, P.M.TREICHEL und F.G.A.STONE, J.Amer.chem.Soc. 83,3604 (1961) u.d.dort zit. Lit..
 - 14) K.F.WATERSON und G.F.WILKINSON, Chem. and Ind. 1959, 661; 1960,1358.
 - 15) D.S.BRESLOW und R.F.HECK, Chem. and Ind. 1960,467.
 - 16) K.ISSLEIB und E.PRIEBE, Chem.Ber. 92,3183 (1959).
 - 17) K.ISSLEIB und O.LÖW, Z.anorg.allg.Chem. 346,241 (1966).

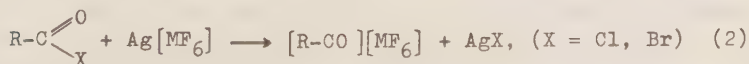
A. UMSETZUNG VON LEWIS-SÄUREN MIT FLUORIERTEN ACYLHALO- GENIDEN

I. Darstellung von Trifluoracetylium-hexafluoroantimo- nat(V) und -arsenat(V)

Nach früheren Erfahrungen^{1,2,3)} eignen sich zur Darstellung von Acylium-Salzen grundsätzlich zwei Methoden, nämlich die Umsetzung von Acylfluoriden mit Antimon-, Arsen- oder Phosphorpentafluorid bzw. die Reaktion von Acylhalogeniden mit den wasserfreien Silberkomplexen $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ in tiefsiedenden protonenfreien Lösungsmitteln. Der erste Weg führt gemäß



direkt zu den entsprechenden Acylium-Salzen. Da bekanntlich in der Reihe $[\text{R-CO}][\text{PF}_6] \longrightarrow [\text{R-CO}][\text{AsF}_6] \longrightarrow [\text{R-CO}][\text{SbF}_6]$ (R = Alkyl) die Stabilität der Komplexe stark zunimmt, die Antimonverbindungen demnach infolge der starken Lewis-Säure-Eigenschaften des Antimonpentafluorids als die stabilsten angesehen werden können, erschien die Synthese des Trifluoracetylium-hexafluoroantimonats(V) $[\text{CF}_3\text{-CO}][\text{SbF}_6]$ am erfolgversprechendsten. Wegen des niedrigen Siedepunktes von $\text{CF}_3\text{-COF}$ (-57°) und des hohen Schmelzpunktes von SbF_5 ($+7^\circ$) scheidet die erste Methode jedoch aus. Das zweite Verfahren, nämlich die Umsetzung von R-COX und $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ gemäß



ist daher wesentlich geeigneter für die Darstellung per-

fluorierter Acylium-Verbindungen, zumal es sich hierbei um eine homogene Reaktion in Lösung handelt.

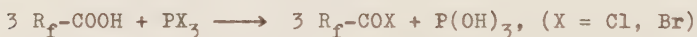
Tab. 1. SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE DER PENTAFLUORIDE DER

V.HAUPTGRUPPE:

	PF ₅	AsF ₅	SbF ₅
Schmp. in °C	-93,7	-80	+7
Sdp. in °C	-84,5	-53	+149,5

Um völlig protonenfreie perfluorierte Acylhalogenide zu erhalten, muß allerdings, wie im folgenden gezeigt wird, ein geeignetes Syntheseverfahren entwickelt werden.

Perfluoracylhalogenide können nicht aus den entspr. Carbonsäuren und einem Halogenierungsmittel, wie z.B. PX₃ gemäÙ



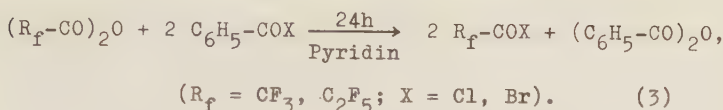
isoliert werden, da die entstehenden Produkte immer mit HX verunreinigt sind:



Die Methode nach SIMONS und RAMLER¹⁸⁾, die perfluorcarbonsaure Alkali- bzw. Erdalkalisalze mit Phosphoroxidchlorid umsetzen, erweist sich infolge zu geringer Ausbeute der heterogenen Reaktion als unzuweckmäÙig. Nahezu quantitativ und besonders rein lassen sich die Perfluoracylhalogenide indessen in einer homogenen Reaktion durch 24-stündiges Erhitzen der Carbonsäureanhydride mit überschüssigem

18) J.H.SIMONS und E.O.RAMLER, J.Amer.chem.Soc. 65,389 (1943).

Benzoylchlorid oder -bromid unter Zusatz katalytischer Mengen Pyridin darstellen, entsprechend



Infolge ihres niedrigen Siedepunktes können sie ohne Schwierigkeiten aus dem Gleichgewicht entfernt werden (vgl. Tab. 2).

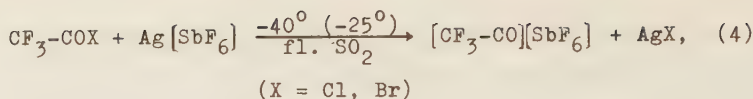
Tab. 2. SIEDEPUNKTE VON ACYLHALOGENIDEN UND ANHYDRIDEN PERFLUORIERTER CARBONSÄUREN SOWIE DER BENZOESÄURE¹⁹⁾

	CF_3COF	CF_3COCl	CF_3COBr	C_2F_5COF
Sdp. in °C	-57	-27	-5	-27
	C_2F_5COCl	C_2F_5COBr	C_6H_5COCl	C_6H_5COBr
Sdp. in °C	7	27-28	197	218
	$(CF_3CO)_2O$	$(C_2F_5CO)_2O$	$(C_6H_5CO)_2O$	
Sdp. in °C	39	70	360	

a) Trifluoracetylium-hexafluoroantimonat(V)

Das ionogen gebaute Trifluoracetylium-hexafluoroantimonat(V) konnte erstmals durch Umsetzung von Trifluoracetylchlorid oder besser Trifluoracetylbromid mit wasserfreiem Silberhexafluoroantimonat(V) in flüssigem SO_2 bei -40° bzw. -25° gemäß

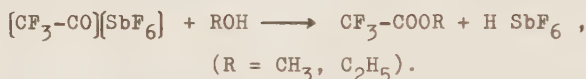
19) D.OSTEROTH, Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen, S.127, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1964, sowie eigene Messungen.



dargestellt werden²⁰⁾. Die äußerst hygroskopische, fast farblose Verbindung löst sich leicht in flüssigem SO₂ mit tiefbrauner Farbe, während in anderen polaren Lösungsmitteln bereits Zersetzung eintritt; so entsteht mit Wasser Trifluoressig-, Fluorwasserstoffsäure und Antimonpentafluorid,



Mit Alkoholen erhält man die entsprechenden Ester und Hexafluoroantimonsäure:



Der ionogene Charakter der Trifluoracetylium-Verbindung läßt sich speziell durch Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur (Fig. 1) und der Konzentration (Fig. 2) nachweisen. Wie vor allem aus IR-spektroskopischen Daten ersichtlich wird, liegt neben der ionogenen Verbindung noch ein polarisierter Donor-Acceptor-Komplex $\text{CF}_3\text{-C} \overset{\delta(+)}{\underset{\text{F}}{\text{=}}} \overset{\delta(-)}{\text{O}} \cdots \text{SbF}_5$ vor, der mit $[\text{CF}_3\text{-CO}][\text{SbF}_6]$ in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht steht:



Aus Fig. 1 ergibt sich, daß bereits oberhalb des Siedepunktes von Trifluoracetylfluorid (-57°) ein merklicher Anteil

20) E.LINDNER und H.KRANZ, Z.Naturforsch. 20b,1305 (1965); Chem.Ber. 99,3800 (1966).

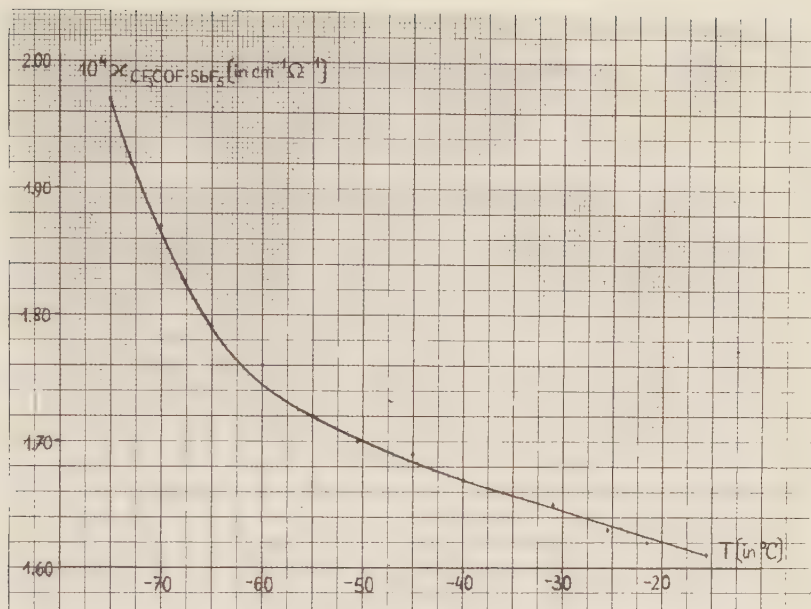


Fig. 1. Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit des $CF_3COF \cdot SbF_5$ von der Temperatur ($c = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot l^{-1}$)

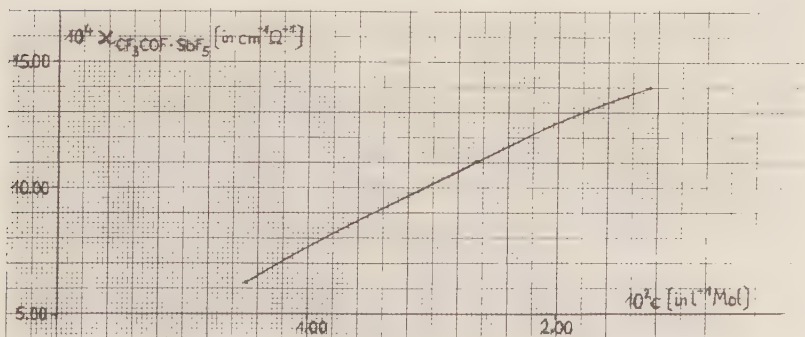
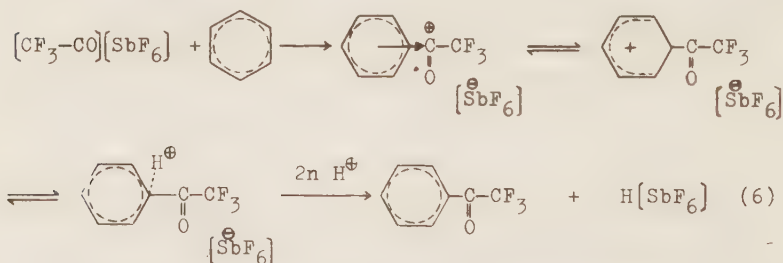


Fig. 2. Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit des $CF_3COF \cdot SbF_5$ von der Konzentration ($T = -25^{\circ}$)

des Donor-Acceptor-Komplexes vorliegt, die Leitfähigkeit also besonders unterhalb dieser Grenztemperatur stark ansteigt, was einer Verschiebung des isomeren Gleichgewichts zugunsten der ionogenen Verbindung $[\text{CF}_3\text{-CO}][\text{SbF}_6]$ entspricht. Im Gegensatz zur salzartigen Verbindung ist der polarisierte Donor-Acceptor-Komplex wesentlich stabiler, beim raschen Erhitzen tritt erst oberhalb 170° Zersetzung ein. Wieweit die ionogene Struktur oder die des Donor-Acceptor-Komplexes vorliegt, ist somit eine Frage der Temperatur. In welchem Ausmaße oberhalb 0° in $\text{CF}_3\text{COF}\cdot\text{SbF}_5$ Trifluoracetylium-Kationen vorliegen, wurde durch Behandlung der Verbindung mit Benzol geklärt: Hierbei konnte in minimaler Ausbeute Trifluoracetophenon (Sdp. 152°), das gemäß

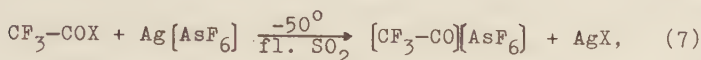


gebildet wird, abdestilliert und IR-spektroskopisch ($\nu_{\text{C=O}} = 1783 \text{ cm}^{-1}$; vgl. $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_5$: $\nu_{\text{C=O}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$, Lsg. in CCl_4) sowie als 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 175° nachgewiesen werden.

b) Trifluoracetylium-hexafluoroarsenat(V)

Im Anschluß an diese Versuche wurde $\text{CF}_3\text{-COBr}$ auch mit $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ umgesetzt. Hierzu läßt man Trifluoracetylbromid unmittelbar auf eine Suspension von wasserfreiem Silber-

hexafluoroarsenat(V) in flüssigem SO_2 bei -50° einwirken:



(X = Cl, Br)

Im Gegensatz zu früheren Angaben²⁾ ist $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ auch bei einer Temperatur von -10° im obengenannten Lösungsmittel völlig unlöslich. Verwendet man Trifluoracetylbromid anstelle von -chlorid, so wird infolge des kleineren Löslichkeitsproduktes des bei der Reaktion entstehenden AgBr gegenüber dem AgCl die Ausbeute an Trifluoracetylium-hexafluoroarsenat(V) wesentlich erhöht.

Das thermisch extrem instabile, schwach rosa gefärbte, äußerst hygroskopische $[\text{CF}_3\text{-CO}][\text{AsF}_6]$ dissoziiert bereits oberhalb des Siedepunktes von $\text{CF}_3\text{-COF}$ gemäß



in die Komponenten $\text{CF}_3\text{-COF}$ und AsF_5 , während in SO_2 -Lösung erst oberhalb -45° langsam Zersetzung eintritt. Die größere Stabilität der gelösten Verbindung im Vergleich zum kristallinen Produkt hängt vermutlich mit einem Solvationseffekt zusammen. Trifluoracetylfluorid und Arsenpentafluorid konnten durch Reaktion mit verd. KOH bzw. durch Kondensation auf KF als KOCO-CF_3 bzw. als $\text{K}[\text{AsF}_6]$, die im Molverhältnis 1:1 entstehen, identifiziert werden.

Der Komplex ist also nur unterhalb der Grenztemperatur von -57° beständig. Trotz der im Vergleich zum Antimon-Derivat geringeren Stabilität läßt sich auch hier durch qualitative Leitfähigkeitsmessungen bei -70° neben dem

polarisierten Donor-Acceptor-Komplex das Vorliegen eines Tri-fluoracetylium-Kations nachweisen.

II. Darstellung von Monofluoracetylium-hexafluoroantimonat(V)

Aufgrund der obigen Untersuchungen schien es von Interesse, auch das Verhalten teilweise fluorierter Acylhalogenide, speziell des FCH_2COX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), gegenüber Lewis-Säuren zu untersuchen, um damit die vollständige Reihe $[\text{CH}_3\text{CO}]^{\oplus}$, $[\text{FCH}_2\text{CO}]^{\oplus}$, $[\text{F}_2\text{CHCO}]^{\oplus}$, $[\text{CF}_3\text{CO}]^{\oplus}$ aufzustellen und die Lage der C-O-Valenzschwingungen in Abhängigkeit von der Elektronegativität der Organoreste (CH_3 , FCH_2 , F_2CH , CF_3) zu charakterisieren.

Während - wie aus Abschnitt I hervorgeht - bei der Darstellung völlig protonenfreier perfluorierter Acylhalogenide der Umweg über die Halogenierung der entspr. Perfluorcarbonsäureanhydride gewählt werden muß, erhält man Monofluoracetylhalogenide infolge ihrer, gegenüber den Halogenwasserstoffen, wesentlich höheren Siedepunkte auf direktem Wege durch Einwirkung von Phosphortribromid²¹⁾ oder Phthaloyldichlorid²²⁾ auf Monofluoressigsäure.

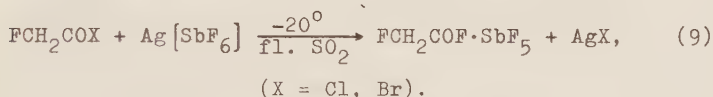
Tab. 3. SIEDEPUNKTE DER MONOFLUORACETYLHALOGENIDE²¹⁾

	$\text{FCH}_2\text{-COF}$	$\text{FCH}_2\text{-COCl}$	$\text{FCH}_2\text{-COBr}$
Sdp. in °C	53-55	71-73	95-96

21) E.GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, A.SPORZYNSKI und J.WNUK, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 66, 419 (1947); H.McCOMBIE und B.C.SAUNDERS, Nature (London) 158, 382 (1946).

22) F.CALDERAZZO, Persönliche Mitteilung.

Nachdem sich die "Silbersalz"-Methode zur Darstellung von Acylium-Salzen in besonderem Maße bewährt hat, wurde sie auch für die nachstehend beschriebenen Versuche verwendet. Setzt man in flüssigem SO_2 bei -20° stöchiometrische Mengen Silberhexafluoroantimonat(V) und protonenfreies Monofluoracetylchlorid oder -bromid um, so entsteht unter Abscheidung von AgCl bzw. AgBr eine orangefarbene, in hoher Konzentration rotbraune Lösung des Monofluoracetylfluorid-Antimonpentafluorid-1:1-Komplexes:



Die extrem hygroskopische, schwach cremefarbene Verbindung löst sich leicht in flüssigem SO_2 , und - wenn man von Nitromethan absieht - unter Zersetzung in allen anderen polaren Lösungsmitteln. In Nitromethan liegt $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ aufgrund des IR-Spektrums vermutlich als polarisierter Donor-Acceptor-Komplex, $\text{FCH}_2-\overset{\delta(+)}{\text{C}} \begin{smallmatrix} \delta(-) \\ \text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \delta(-) \\ \text{F} \end{smallmatrix} \cdots \text{SbF}_5$, vor.

Mit Alkoholen reagiert $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ zu $\text{H}[\text{SbF}_6]$ und den betreffenden Monofluoressigsäureestern:



Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO_2 haben ergeben, daß der 1:1-Komplex Leitfähigkeit zeigt, und damit, zumindest bei Temperaturen unterhalb -10° , teilweise als Monofluoroacetylium-hexafluoroantimonat(V), $[\text{FCH}_2\text{CO}][\text{SbF}_6]$, vorliegt.

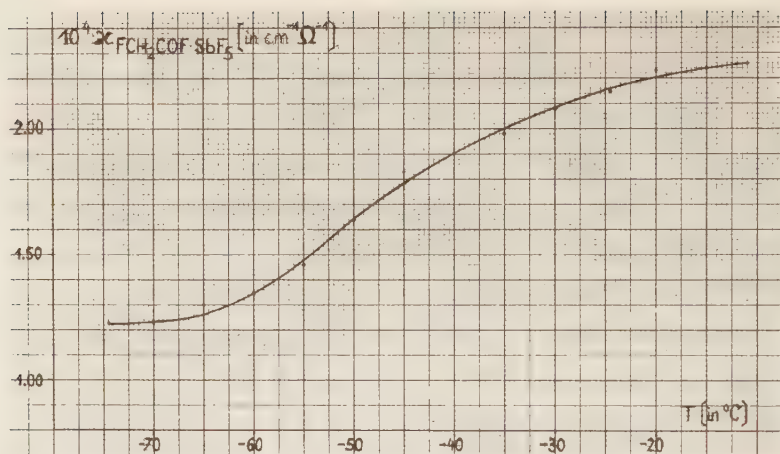


Fig. 3: Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit des $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ von der Temperatur ($c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Um den Nachweis zu erbringen, ob die ionogene Form auch noch oberhalb einer Temperatur von $+6^\circ$ (Schmp. von Benzol) existent ist, wurde $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ mit Benzol versetzt und nach den bekannten Methoden einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion aufgearbeitet. Wenn auch die Ausbeuten an ω -Fluoracetophenon (Sdp. $70^\circ/6$ Torr) sehr niedrig waren (ca. 2 %), so konnte doch ein IR-Spektrum aufgenommen ($\nu_{\text{C=O}}$: 1719 sst und 1694 sst, Lösung in CCl_4) und das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten werden (Schmp. 211°).

Infrarotspektren und Bindungsfragen

Da $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ und $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ äußerst hygroskopisch und die ihnen zugrundeliegenden Acyliumsalze thermisch außerordentlich labil sind, lassen sich ihre IR-Spektren in Nujol immer nur von kleinen Teilgebieten aufnehmen. Das vollständigste wurde vom $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ erhalten, während dasjenige des

$\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ zu keinem befriedigenden Ergebnis führte. Nach der Schwingungsanalyse für die Punktgruppe C_{3v} sind für das mit dem $\text{CF}_3\text{CN}^{(23)}$ isoelektronische $[\text{CF}_3\text{CO}]^+$ -Kation 4 Valenzschwingungen der Rassen $3A_1 + E$ sowie 4 Deformationsschwingungen der Rassen $A_1 + 3E$ zu erwarten, von denen insbesondere alle Valenz- und eine Deformationsschwingung zugeordnet werden konnten, wie aus Tab. 4 hervorgeht.

Tab. 4. IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN IN CM^{-1} VON $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$
UND $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$

$[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$	$\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	Zuordnung
2371 m	1780 m, 1631 s	$\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}} \quad (A_1)$
		$\nu_{>\text{C}=\text{O}}$
1385 st?		$\nu_{\text{C}-\text{C}} \quad (A_1)$
1340 ss		$\nu_{\text{C}-\text{F}} \quad (A_1)$
1312 s		$\nu_{\text{C}-\text{F}} \quad (E)$
	1218 m-st, 1182 st	$\nu_{\text{C}-\text{F}}$
		$\delta_{\text{C}-\text{F}} \quad (E)$
	1157 s	$\nu_{>\text{C}-\text{F}}$

Neben der ungewöhnlich kurzwelligen C-O-Absorptionen wurde im Spektrum des $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ bei 1385 cm^{-1} eine intensive Bande aufgefunden, bei der es sich vermutlich um eine C-C-Valenzschwingung handelt⁽²⁴⁾. Bekanntlich absorbieren C-C-Bindungen im Bereich zwischen 800 und 1200 cm^{-1} . Während die

23) C.V.BERNEY, Spectrochim.Acta (London) 20,1437 (1964).

24) vgl. auch F.P.BOER, J.Amer.chem.Soc. 88,1572 (1966).

Elektronegativität des CF_3 -Restes²⁵⁾ die Ursache für diese kurzwellige Verschiebung sein dürfte, ist die positive Aufladung im $[\text{CF}_3\text{CO}]^{\oplus}$, die ein hohes Übergangsmoment der C-C-Bindung zufolge hat, wahrscheinlich für die relativ große Intensität der Bande verantwortlich. Auch die C-F-Valenzfrequenzen zeigen eine ins stark kurzwellige IR verschobene Lage. Das entsprechende $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion gibt erwartungsgemäß nur eine IR-aktive Valenzschwingung der Rasse T_{1u} , entsprechend der Punktgruppe O_h . In Tabelle 5 sind die gefundenen

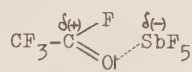
Tab. 5. IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN IN cm^{-1} UND KRAFTKONSTANTEN ($\text{mdyn}/\text{\AA}$) VERSCHIEDENER CARBONYL- UND ACYLIUM-VERBINDUNGEN SOWIE DER ENTSPRECHENDEN DONOR-ACCEPTOR-KOMPLEXE

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu[\text{SbF}_6]^-$	$f_{\text{C}\equiv\text{O}}$
$\text{C}\equiv\text{O}$	2143 st			18,76
CH_3COF		1848 sst		
$\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{SbF}_5$	2294 sst	1621 s, 1554 s	665 b, sst	21,23
$\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{PF}_5$	2297 sst	1620 s, 1558 s	855 st	21,30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$		1845 sst		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}\cdot\text{SbF}_5$	2290 sst	1610 m	650 b, sst	21,18
CF_3COF		1901 sst		
$\text{CF}_3\text{COF}\cdot\text{SbF}_5$	2371 s-m	1780 m, 1631 s	665 b, sst	22,70

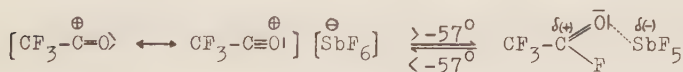
Absorptionsbanden zusammengefaßt und mit denjenigen der schon bekannten Acylium-Verbindungen¹⁻⁵⁾ verglichen. Aus Tab. 5 läßt sich außerdem die kurzwellige Verschiebung der C-O-Valenzfrequenzen in Abhängigkeit von der Elektronegativität des

25) S.FORSEN, Spectrochim.Acta (London), 18,601 (1962).

an das CO gebundenen Restes entnehmen. Im gleichen Sinne ist auch ein Ansteigen der Kraftkonstanten für die C-O-Bindung zu beobachten. Die Tabellen 4 und 5 zeigen außerdem, daß im IR-Spektrum des $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ im CO-Zweifachbindungsgebiet Absorptionen geringerer bis mittlerer Intensität auftreten, die im Vergleich zum CF_3COF nach langen Wellen verschoben sind. Daraus kann geschlossen werden, daß ein erheblicher Teil der Verbindung als polarisierter Donor-Acceptor-Komplex^{1,2,4,5)} vorliegt:



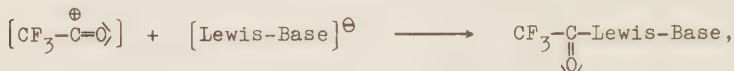
Damit ist verständlich geworden, weshalb $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ oberhalb der vorher näher bezeichneten Grenztemperatur geringere Leitfähigkeit zeigt, so daß für die CF_3 -Verbindung die folgenden, miteinander im Gleichgewicht stehenden, isomeren Formeln diskutiert werden:



Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, daß bei tiefen Temperaturen tatsächlich ein $[\text{CF}_3\text{CO}]^+$ -Kation existiert, so daß im folgenden Kapitel bei den Umsetzungen von Trifluoracetylhalogeniden mit Lewis-Basen (z.B. $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) folgender Reaktionsmechanismus in Frage kommt. Bei Annäherung eines in einem organischen, polaren Medium gelösten nucleophilen Agens an das perfluorierte Acetylhalogenid läuft die Reaktion über einen Übergangszustand (I) schließlich in Richtung auf die Grenzanordnung, die Ionen (II), ab (heterolytische Spaltung), gemäß



Das dabei entstehende Acetylium-Kation kann nun mit dem nucleophilen Agens, der Lewis-Base, reagieren,



wobei der zeitbestimmende Schritt der Reaktion die heterolytische Spaltung des Halogenids ist.

Wenn auch die Aufnahme des IR-Spektrums von $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ scheiterte und damit keine Zuordnungen getroffen werden konnten, so ist doch anzunehmen, daß der beim CF_3COX diskutierte Reaktionsmechanismus (Verhalten gegenüber Lewis-Basen) auch auf FCH_2COX übertragen werden kann.

B. UMSETZUNGEN VON LEWIS-BASEN MIT FLUORIERTEN ACYLHALOGENI-

DEN

In den vergangenen Jahren wurde bereits auf die Umsetzungen von Acyl- und Perfluoracylhalogeniden bzw. Perfluorcarbonsäureanhydriden mit den als starke Lewis-Basen fungierenden homogenen und substituierten Carbonylmetallaten hingewiesen⁶⁻¹⁵). Die im allgemeinen viel größere Beständigkeit der perfluorierten im Vergleich zu den reinen Acylderivaten läßt sich auf die hohe Elektronegativität der Perfluoralkylreste zurückführen, wodurch die Metalle weitgehend von ihrer negativen Aufladung entlastet werden.

Abweichend von Ergebnissen im Arbeitskreis von HIMBER und Mitarbeitern^{7,9)} hat McCLELLAN⁸⁾ indessen festgestellt, daß bei der Reaktion von $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit CF_3COCl in Äther gemäß



nicht zunächst das Perfluoracylderivat, $\text{CF}_3\text{COCO}(\text{CO})_4$, sondern unter Abgabe von CO unmittelbar $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ entsteht. Inzwischen hat sich jedoch ergeben, daß die CO-Eliminierung durch Protonen katalysiert wird²⁶⁾. Für alle weiteren Reaktionen mußten deshalb völlig säurefreie perfluorierte Acylhalogenide verwendet werden (vgl. Abschn. I).

Nachdem schon ISSLEIB und Mitarbeiter¹⁶⁾ das Acetyldiphenylphosphin aus Acetylchlorid und Lithiumdiphenylphosphid zugänglich gemacht haben, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Verhalten von perfluorierten Acylhalogeniden gegenüber Lewis-Basen, speziell gegenüber Natriumdiphenylphosphid²⁷⁾ und Kaliumdiphenylarsenid²⁸⁾ untersucht.

I. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyldiphenylphosphinen

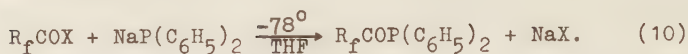
Führt man die Umsetzungen der Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropionylhalogenide bzw. der betreffenden Anhydride mit dem starken Elektronendonator Natriumdiphenylphosphid bei -78° in Tetrahydrofuran (= THF) durch, so entstehen sofort die hellgelben Lösungen von Trifluoracetyldiphenylphosphin,

26) R.F.HECK und D.S.BRESLOW, J.Amer.chem.Soc. 84,2499 (1962).

27) W.MÜLLER, Dissertat., Universität Tübingen 1957;
W.HEWERTSON und H.R.WATSON, J.chem.Soc. (London) 1962,1490.

28) A.TZSCHACH und W.LANGE, Chem.Ber. 95,1360 (1962).

$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, und Pentafluorpropionyldiphenylphosphin,
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$:



($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCOR}_f$)

Die durch Destillation im Hochvakuum (CF_3 : $102^\circ/10^{-3}$ Torr; C_2F_5 : $109-111^\circ/10^{-3}$ Torr) gereinigten Perfluoracyldiphenylphosphine konnten im Falle von $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br in ca. 30 proz. Ausbeute erstmals isoliert werden; verwendet man dagegen die Anhydride, $(\text{R}_f\text{CO})_2\text{O}$, anstelle der Säurehalogenide, R_fCOX , so sinkt sie infolge zahlreicher Nebenreaktionen auf 10 % ab. Die schwachgelben Verbindungen, $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, lösen sich leicht in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Diäthyläther und erweisen sich als außerordentlich hydrolyseempfindlich:

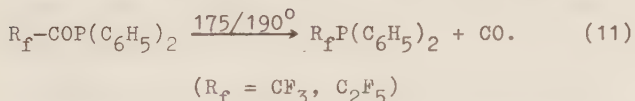


Während bei der Oxydation des schon früher dargestellten $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾ mit elementarem Sauerstoff in Toluol Acetyldiphenylphosphinoxid entsteht, wird bei den Perfluoracylverbindungen infolge der elektronegativen CF_3 - bzw. C_2F_5 -Reste unter Bildung von bisher noch nicht einwandfrei aufgeklärten Reaktionsprodukten CO_2 abgespalten, das sich als BaCO_3 nachweisen läßt. Das ^{31}P -Kernresonanzspektrum des Oxydationsproduktes von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁹⁾ zeigt im wesentlichen zwei etwa gleich intensive Signale, bei $-24,3$ bzw. $-37,8$ ppm (H_3PO_4 als Standard), die entweder auf ein 1:1-Gemisch zweier ver-

29) Herrn Dr. A. SCHMIDT-PETER, Univ. München, danke ich an dieser Stelle für die ^{31}P -KMR-Untersuchung.

schiedener Phosphorverbindungen oder auf eine Phosphorverbindung hinweisen, in der sich 2 P-Atome mit verschiedener Umgebung befinden. Massenspektroskopische Untersuchungen³⁰⁾ deuten auf eine höhermolekulare P-Verbindung hin, ein Molekülpeak bei der Masse 500 würde z.B. für das Vorliegen von $(PCF_3)_5$ -Einheiten sprechen. Ähnliches Verhalten gegenüber Sauerstoff zeigt im übrigen auch das $C_2F_5COP(C_6H_5)_2$. Eine Aufklärung dieser Oxydationsreaktionen bedarf jedoch noch weiterer eingehender Untersuchungen.

Beim Erhitzen von $CF_3COP(C_6H_5)_2$ und $C_2F_5COP(C_6H_5)_2$ unter Luftabschluß auf 175 bzw. 190° tritt unter Gasentwicklung Decarbonylierung ein, wobei die Acylverbindungen in die entsprechenden Trifluormethyl- bzw. Pentafluoräthyldiphenylphosphine, $CF_3P(C_6H_5)_2$ bzw. $C_2F_5P(C_6H_5)_2$, übergehen:



Das $CF_3P(C_6H_5)_2$ konnte bereits von BEG und CLARK auf einem grundsätzlich anderen Wege³¹⁾ in nur geringen Mengen zugänglich gemacht werden. Die Löslichkeit der fast farblosen, bei 105°/10⁻³ bzw. 114-116°/10⁻³ Torr destillierbaren Flüssigkeiten in organischen Solventien, entspricht in etwa derjenigen des $CF_3COP(C_6H_5)_2$ bzw. $C_2F_5COP(C_6H_5)_2$, an der Luft erfolgt langsame Zersetzung.

Somit wurde gezeigt, daß eine Acylverbindung nur dann

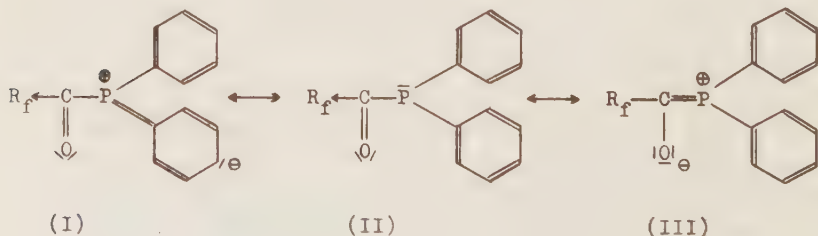
30) Herrn Dr.R.KUNSTMANN und Herrn Dr.A.HAAG, Univ. Erlangen, danke ich an dieser Stelle für die Aufnahme von Massenspektren.

31) M.A.A.BEG und H.C.CLARK, Canad.J.Chem. 40,283 (1962); 40,393 (1962).

decarbonyliert werden kann, wenn die Ketogruppe gleichzeitig und unmittelbar von einem elektronegativen Alkylrest und einem starken Elektronendonator umgeben ist. Diese Ergebnisse lassen sich den Decarbonylierungsreaktionen der reinen und substituierten Perfluoracylmetallcarbonyle ohne Einschränkung an die Seite stellen.

Die monomeren Strukturen von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und von $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ konnten vor allem durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen und, wie später noch gezeigt wird, durch IR-spektroskopische Untersuchungen erhärtet werden.

Ein besonderes Charakteristikum der Perfluoracyldiphenylphosphine ist ihre hellgelbe Farbe, die vermutlich darauf beruht, daß die Perfluoralkylgruppen Elektronen anziehen und die Phenylkerne das einsame Elektronenpaar am Phosphor infolge ihrer Elektronegativität und ihres induktiven und mesomeren Effektes ebenfalls mit in Anspruch nehmen. Somit wird die Möglichkeit geboten, ein konjugiertes Doppelbindungssystem auszubilden. Andererseits läßt sich hierdurch auch befriedigend erklären, weshalb die Ausbeuten bei der Darstellung der Perfluoracylverbindungen relativ gering sind: teilweise erfolgt an einem der beiden Phenylkerne Acylierung.



Infrarotspektren und Bindungsfragen

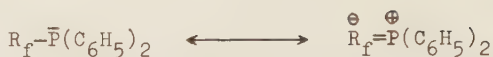
Einen Einblick in die Molekülstruktur der neu dargestellten Verbindungen gestatten vor allem die IR-Spektren, welche als Film, fest in KBr oder in Lösung (CCl_4 bzw. CH_2Cl_2) aufgenommen wurden. Für die Trifluoracetyl- bzw. Pentafluorpropionyldiphenylphosphine sind besonders die Keto- $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen charakteristisch, die bei 1702 cm^{-1} (vgl. auch Tab. 6) sehr intensiv erscheinen und deren auffallend langwellige Lage dadurch bedingt ist, daß die Donatoreigenschaften des Phosphors den Elektronensog der CF_3 - bzw. C_2F_5 -Gruppe kompensieren, was gleichzeitig einer Erhöhung des $\text{P}-\text{C}_{\text{acyl}}$ -Doppelbindungsanteiles entspricht,



so daß der polaren Grenzform (II) größere Bedeutung zukommt. In Übereinstimmung damit absorbieren die C-F-Valenzschwingungen bei relativ hohen Frequenzen, nachdem hier für die Perfluoralkylgruppen keine direkte Möglichkeit besteht, sich an dem freien Elektronenpaar des Phosphors zu beteiligen.

Gegenüber den Perfluoracylphosphinen sind die C-F-Valenzfrequenzen der Perfluoralkyldiphenylphosphine, $\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, langwellig verschoben, weil in diesem Falle das freie Elektronenpaar am Phosphor, durch den Elektronenzug der Perfluoralkylgruppe, den Bindungsgrad der

P-C-Bindung erhöht:



In Tab. 6 sind außerdem die substituentenabhängigen Schwingungen der $(P-C_{\text{aromat}})$, $\nu_{1-3}(P-C)$ und $\gamma(P-C)$, angegeben. Für die Perfluoracyl- und Perfluoralkyldiphenylphosphine kann näherungsweise (pseudo)- C_s -Molekülsymmetrie angenommen werden. Demnach sollten die $\nu_{1-3}(P-C_{\text{aromat}})$ - und $\gamma(P-C_{\text{aromat}})$ -Schwingungen aufspalten, da für die beiden am Phosphor befindlichen Phenylkerne gleich- (Rasse A') und gegenphasige (Rasse A'') Schwingungsformen möglich sind. Bei einem Vergleich der Acyl- mit den Alkylphosphinen fällt auf, daß den $\nu_{1-3}(P-C_{\text{aromat}})$ bzw. $\gamma(P-C_{\text{aromat}})$ praktisch die gleichen Frequenzen zukommen; dies läßt auf einen ähnlichen Bindungsgrad der $P-C_{\text{aromat}}$ -Bindung schließen. Die Spektren der genannten Verbindungen zeigen außerdem im Bereich zwischen 530 und 580 cm^{-1} intensive Absorptionen, die vorwiegend den $\nu(P-C_{\text{aliph}})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Speziell im $CF_3P(C_6H_5)_2$ ist diese Bande, vermutlich infolge einer Kopplung, aufgespalten. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, daß in Übereinstimmung mit dem erhöhten $P-C_{\text{aliph}}-$ Doppelbindungsanteil im $CF_3P(C_6H_5)_2$, auch die $\nu(P-C_{\text{aliph}})$ -Absorption gegenüber derjenigen des $CF_3COP(C_6H_5)_2$ kurzweilig verschoben ist.

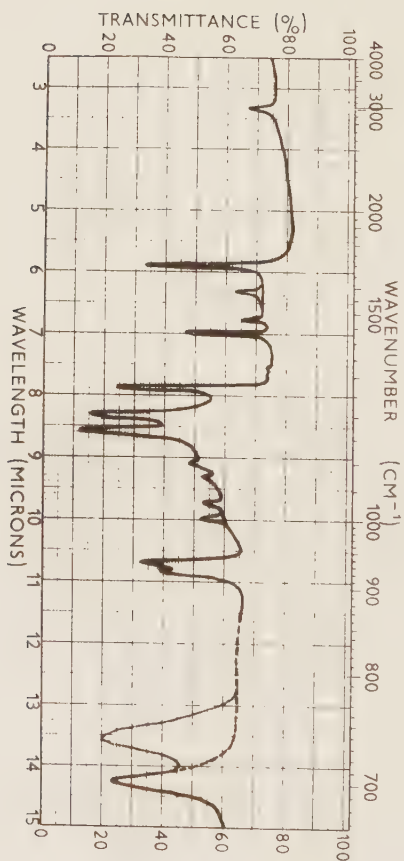
Die Banden mittlerer bis starker Intensität zwischen 840 und 930 cm^{-1} sind auf eine Kopplung der $\delta(CF_3)$ mit $\nu(C-C)$ zurückzuführen³²⁾.

32) W.BECK, Persönliche Mitteilung.

Tab. 6. EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN VON R_1COPR_2 UND $R_1R_2PR_3$ ($R_1 = CF_3, CF_2, R = C_6H_5$) IN CM^{-1}

$CF_3COP(C_6H_5)_2$	$C_2F_5COP(C_6H_5)_2$	$CF_3P(C_6H_5)_2$	$C_2F_5P(C_6H_5)_2$	Zuordnung	Phase
445 s	451 ss	458 s	—	$\nu_3(P-C_6H_5)$	
458 s	—	—	—	$\nu_3(P-C_6H_5)$	
508,5 m	500 s-m	508 s	—	$\gamma(P-C_6H_5)$	Film
528 m	512 s	524 m	—		
558 st	535 s	550 st	—	vorwiegend $\nu(P-C_{quatern})$	
—	—	572 m	—		
695 sch	—	—	—	$\nu_2(P-C_6H_5)$	
698 st	696 st	693 st	694 st	$\nu_2(P-C_6H_5) + \phi(C-C)^*$	
920 s-m	—	845 sch	844 m	$\delta(CF_3) + \nu(C-C)$	
930 m	—	885 st	875 m,b		
1100 s	1097 s	verdeckt durch $\nu(C-F)$	—	$\nu_1(P-C_6H_5)$	Lsg. CCl_4
1162 sst	1173 sch	1120 stf	1116 m		
1201 st	1194,5 st-sst	1155 st	1139 s	$\nu(C-F)$	
1269 st	1230 sst	—	1212 sst		
1702 sst	1702 st	—	—	$\nu(\chi=0)$	

* $\phi(C-C) =$ "out of plane" - Ring - Deformationsschwingung

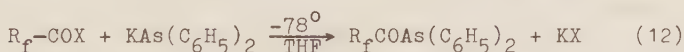


Kurzwelliger Bereich des IR-Spektrums von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

II. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyldiphenylarsinen

In der Reihe der Amine, Phosphine, Arsine und Stibine nimmt bekanntlich die Lewis-Basizität stark ab. Nachdem sich aber, wie aus Abschnitt B I hervorgeht, Perfluoracyldiphenylphosphine infolge der Elektronendonatoreigenschaften der Organophosphinreste decarbonylieren lassen, schien es sinnvoll, auch die entsprechenden Perfluoracyldiphenylarsine darzustellen, um sie hinsichtlich ihrer Abspaltbarkeit von CO zu untersuchen.

Setzt man bei -78° die THF-Lösungen der Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropionylhalogenide bzw. der betreffenden Anhydride mit Kaliumdiphenylarsenid um, und erwärmt anschließend das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur, so entstehen rotbraune Lösungen von Trifluoracetyldiphenylarsin, $\text{CF}_3\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bzw. Pentafluorpropionyldiphenylarsin, $\text{C}_2\text{F}_5\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$:



Die Ausbeuten der durch Destillation isolierten, aufgrund osmometrischer Molekulargewichtsbestimmungen monomeren, orangefarbenen Trifluoracetyl- (Sdp. $118-120^{\circ}/10^{-3}$ Torr) bzw. rotbraunen Pentafluorpropionyldiphenylarsine (Sdp. $128-130^{\circ}/10^{-3}$ Torr) liegen unter 10 %, bei Verwendung der entsprechenden Anhydride sinken sie sogar auf weniger als 5 % ab. Beide Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, lösen sich mit Ausnahme von Diäthyläther in den gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr leicht und greifen in charakteristischer Weise Haut und Schleimhäute an. Während $\text{CF}_3\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei -30° langsam erstarrt, wird $\text{C}_2\text{F}_5\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erst bei längerem Stehen unter-

halb 0° fest.

Bemerkenswerterweise läßt sich auch bei hohen Temperaturen weder Trifluoracetyl- noch Pentafluorpropionyldiphenylarsin decarbonylieren, vielmehr erfolgt in allen Fällen Zersetzung unter Bildung nicht näher definierter Produkte. Diese Beobachtung steht in völliger Übereinstimmung mit der auf Seite 20 beschriebenen Feststellung, nach der Kohlenoxid nur von solchen Verbindungen abgegeben wird, die gleichzeitig einen elektronenziehenden Perfluoralkylrest und einen starken Elektronendonator besitzen. Nachdem aber, wie eingangs schon hervorgehoben, die Donatoreigenschaften der Arsine gegenüber den Phosphinen in den Hintergrund treten, wird verständlich, weshalb die genannten Perfluoracyldiphenylarsine kein CO mehr abspalten.

Bei allen Umsetzungen der Perfluoracylhalogenide mit Kaliumdiphenylarsenid (Gl. 12) fällt ein kristallines, farbloses Nebenprodukt an, bei dem es sich aufgrund des IR-Spektrums und der Elementaranalyse vermutlich um Triphenylarsin handelt.

Schließlich wurde auch versucht, säurefreies Trifluoracetylchlorid mit Kaliumdiphenylstibid umzusetzen. Letzteres, das bisher nur auf elektrochemischem Wege in Diäthylenglykoldimethyläther ("Diglyme") zugänglich war³³⁾, kann auch analog dem $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ durch Reduktion von Triphenylstibin mit metallischem Kalium in siedendem Dioxan dargestellt werden. Es gelingt jedoch nicht, das Lösungsmittel ohne gleichzeitige Zersetzung

33) R.E.DESSY, W.KITCHING und T.CHIVERS, J.Amer.chem.Soc. 88,453 (1966); J.H.WAGENKNECHT, Ph.D.Dissertation, Febr. 1964, State University of Iowa (USA).

der Antimonverbindung im Vakuum abzuziehen. Bringt man in-
dessen Trifluoracetylchlorid bei -78° mit einer Lösung von
Kaliumdiphenylstibid in Dioxan zur Reaktion, so beobachtet
man beim Auftauen eine Farbvertiefung der Reaktionsmischung,
nach einiger Zeit setzt sich ein Niederschlag ab, der sich
als metallisches Antimon erweist.

Insgesamt kann somit eine Abnahme der Stabilität der Per-
fluoracyldiphenylverbindungen des Phosphors, Arsens und
Antimons in der genannten Reihenfolge festgestellt werden.

Infrarotspektren und Bindungsfragen

Aufgrund der Anzahl und Intensitäten der Absorptionsban-
den in den Perfluoracyldiphenylarsinen kann, wie in den ent-
sprechenden Phosphinen, auf eine (pseudo-)C_s-Molekülsymme-
trie geschlossen werden. Dies zeigt sich insbesondere bei
den substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_{1-3}(\text{As-C}_{\text{aromat}})$
und $\gamma(\text{As-C}_{\text{aromat}})$, deren Frequenzaufspaltung durch die Gleich-
(Rasse A') und Gegentaktschwingungen (Rasse A'') der Phenyl-
kerne bedingt ist. Ihre Zuordnung wird dadurch erleichtert,
daß C₆H₅-As infolge seiner ähnlichen Masse mit C₆H₅-Br ver-
glichen werden kann, und das Schwingungsspektrum des letzte-
ren speziell von WHIFFEN³⁴⁾ schon vor längerer Zeit einwand-
frei interpretiert worden ist. Wegen der gegenüber dem Phos-
phor größeren Masse des Arsens sind die substituentenabhän-
gigen Schwingungen des As-C_{aromat}-Restes zum Teil erheblich
langwellig verschoben; dies trifft vor allem für $\nu_3(\text{As-C}_6\text{H}_5)$
zu. Zwischen 370 und 380 cm⁻¹ treten im Spektrum von
CF₃COAs(C₆H₅)₂ bzw. C₂F₅COAs(C₆H₅)₂ zwei etwa mittelstarke

34) D.H.WHIFFEN, J.chem.Soc. (London) 1956, 1350.

Absorptionsminima auf, die wohl vorwiegend für die $\nu(\text{As}-\text{C}_{\text{aliph}})$ -Valenzschwingung verantwortlich sind und damit gegenüber den entsprechenden $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{aliph}})$ bei den Phosphorverbindungen ebenfalls langwellig verschoben sind.

Die intensiven Banden bei 1758 bzw. 1756 cm^{-1} , bei denen es sich um Keto- $\rightarrow\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen handelt, sind charakteristisch für die beiden Arsenverbindungen und weisen diese als Acylverbindungen aus. Gegenüber $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (vgl. auch Tab. 6) sind diese um 55 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben. Daraus geht hervor, daß die Donatoreigenschaften der Diphenylarsingruppe vergleichsweise weniger ausgeprägt sind als beim Phosphor,



was für eine Begünstigung der mesomeren Grenzform (I) spricht. Damit wird auch verständlich, weshalb sich die beiden Perfluoracyldiphenylarsine nicht mehr decarbonylieren lassen.

Die charakteristischen, intensitätsstarken C-F-Valenzschwingungen treten erwartungsgemäß und damit in Übereinstimmung mit denjenigen der Perfluoracyldiphenylphosphine kurzwellig auf.

Tab. 7. EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN

VON $R_f\text{COAsR}_2$ ($R_f = \text{CF}_3$, C_2F_5 ; $R = \text{C}_6\text{H}_5$)

IN CM^{-1} (LÖSUNG CCl_4)

$\text{CF}_3\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Zuordnung
270 ss 306 m-st	305 s +	$\nu_3(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
378 m-st	370 s-m +	vorwiegend $\nu(\text{As}-\text{C}_{\text{aliph}})$
461 m, sch 476 st	461 m + 475 m +	$\gamma(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
673 s-m, sch 694 st	674 s 695 st	$\nu_2(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$ $\nu_2(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5) + \Phi(\text{C}-\text{C})$
?	?	$\delta(\text{CF}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$
1069 s 1076 s-m	1070 ss 1081 s-m	$\nu_1(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$
1155 sst 1173 st 1220 st	1160 st-sst 1188 m-st, sch 1225 sst	$\nu(\text{C}-\text{F})$
1758 st	1756 sst	$\nu(>\text{C}=\text{O})$

+ Diese Frequenzen wurden in CH_2Cl_2 vermessen.

III. Das Verhalten von Monofluoracetylhalogeniden gegenüber metall-, phosphor- und arsenorganischen Lewis-Basen

Im Gegensatz zu den schon seit mehreren Jahren zugänglichen Trifluoracetylmetallcarbonylen⁶⁻¹⁵⁾ sind entsprechende Mono- und Difluoracetyllderivate - wenn man von $\text{FCH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{F}_2\text{CHCOMn}(\text{CO})_5$ absieht^{35,36)} - bisher unbekannt. Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit auch das Verhalten von Monofluoracetylhalogeniden gegenüber den - nach abnehmender Lewis-Basizität angeordneten - metall-, phosphor- und arsenorganischen Elektronendonatoren, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$, $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ untersucht werden.

a) Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl-kobalt

Nachdem vor kurzem CALDERAZZO und Mitarbeitern die Darstellung des Pentacarbonyl-monofluoracetyl-mangans³⁵⁾ gelang, lag es nahe, auch das erstmals von HIEBER und LINDNER³⁷⁾ durch Reduktion von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ³⁸⁾ mit Natriumamalgam in THF erhaltene $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$ -Anion mit FCH_2COX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) umzusetzen.

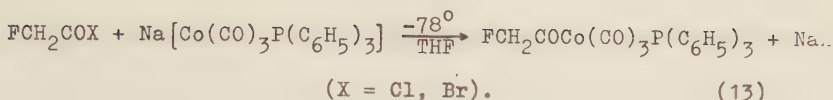
Vereinigt man die THF-Lösungen von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ und FCH_2COX bei -78° , so erfolgt ein Farbumschlag der ursprünglich tiefgelben Lösung nach rotbraun:

35) F.CALDERAZZO, K.NOACK und U.SCHAEERER, J.Organometal.Chem. 6,268 (1966); K.NOACK, U.SCHAEERER und F.CALDERAZZO, J.Organometal.Chem. 8,517 (1967).

36) F.CALDERAZZO, E.A.C.LUCKEN und D.F.WILLIAMS, J.chem.Soc. (London) 1967,154 (A).

37) W.HIEBER und E.LINDNER, Z.Naturforsch. 16b,137; Chem.Ber. 94,1417 (1961).

38) A.SACCO, Ann.Chimica 43,495 (1953); Chem.Zentr.bl. 125, 6192 (1954).



Das nach Gl. 13 gebildete gelbgrüne, kristalline Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl-kobalt, $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, erweist sich gegenüber dem $\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ an der Luft und bei Raumtemperatur als äußerst beständig²⁶⁾. In polaren Solvenzien wie THF, Äther, Alkoholen oder Acetonitril löst es sich leicht, in halogenierten Kohlenwasserstoffen tritt hingegen, infolge ihrer chlorierenden Wirkung, alsbaldige Zersetzung ein. Unlöslich ist $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in unpolaren Mitteln wie n-Heptan und Petroläther. Osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zufolge liegt der Komplex monomer vor. Aufgrund des gemessenen Diamagnetismus besitzt das Kobalt-Atom die Elektronenkonfiguration des Kryptons.

Nach theoretischen Überlegungen von GILLESPIE³⁹⁾ kommt dem Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl-kobalt die Struktur einer trigonalen Bipyramide zu, wobei die 3 CO-Gruppen äquatorial, und die elektronegativen FCH_2CO - und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden axial angeordnet sind. Dieser Strukturvorschlag wird insbesondere durch IR-spektroskopische Untersuchungen (siehe IR-Teil, S. 31) erhärtet.

Auch in diesem Falle stand die Frage im Vordergrund, ob und bei welcher Temperatur sich der Acetylkomplex decarbonylieren läßt. Löst man $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Toluol, so wird

39) R.J.GILLESPIE, Angew.Chem. 79,885 (1967); vgl. auch E.L.MUETTERTIES, W.MAHLER, K.J.PACKER und R.SCHMUTZLER, Inorg.Chem. 3,1298 (1964); L.S.BARTELL und K.W.HANSEN, Inorg.Chem. 4,1775 (1965); E.L.MUETTERTIES und R.A.SCHURN, Chem.Reviews, im Druck.

zwischen 55 und 60° tatsächlich gemäß



Kohlenoxid eliminiert. Der unerwartet niedrige Decarbonylierungspunkt resultiert aus den besonders starken Donatoreigenschaften des Tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt-Restes und der elektronenziehenden Wirkung der Fluormethylgruppe.

Bei dem nach Gl. 14 entstehenden Reaktionsprodukt handelt es sich um das zitronengelbe, luftbeständige, diamagnetische, bei 130° (unter Zersetzung) schmelzende Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluormethyl-kobalt, $\text{FCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, das ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzt wie die entsprechende Acetylverbindung. Auch der Bau ist völlig mit demjenigen des Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl-kobalts zu vergleichen. Die drei Kohlenoxidmoleküle sind äquatorial, der FCH_2 - und der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Rest axial angeordnet, wofür auch die Infrarot-Spektren sprechen (siehe IR-Teil).

Infrarotspektren und Bindungsfragen

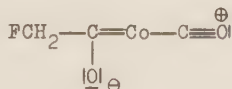
Die Spektren des $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{FCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ weisen im Bereich endständiger C-O-Valenzschwingungen zwei Absorptionen auf. Nach Anzahl, Lage und Intensität sind die CO-Gruppen äquatorial um das Kobalt angeordnet, beiden Verbindungen kommt also (pseudo-) C_{3v} -Symmetrie zu. Die kurzwelligen, intensitätsschwachen Banden sind demnach totalsymmetrischen (A_1), die längerwelligen, intensiven Absorptionen dagegen den entarteten (E) $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen. Berücksichtigt man die gewinkelte Struktur des Acylrestes bzw. die niedrige Symmetrie der FCH_2 -Gruppe, so wird die Aufspaltung der längerwelligen E-Schwingung verständlich. Erwartungsgemäß sind die

C-O-Valenzschwingungen im $\text{FCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gegenüber denjenigen des $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ infolge des Fehlens einer elektronenabfangenden Ketogruppe langwellig verschoben (vgl. auch Tab. 8).

Tab. 8. C-O-VALENZ-, KETO->C=O UND Co-C-O-DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN VON $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ UND $\text{FCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ (R = C_6H_5)
IN CM^{-1}

$\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{FCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Zuordnung	Phase
2057 s	2046 s	$\nu(\text{C-O})(\text{A}_1)$	fest, KBr
1991 sst	1972 st, sch	$\nu(\text{C-O})(\text{E})$	
1971	1957 sst	$\nu(>\text{C=O})$	
1678 st	—	$\delta(\text{Co-C-O})(\text{E})$	
570 st			
2056 s		$\nu(\text{C-O})(\text{A}_1)$	Lsg. CH_2Cl_2
1991 sst		$\nu(\text{C-O})(\text{E})$	
1973		$\nu(>\text{C=O})$	
1685 st			
569 m	580 s	$\delta(\text{Co-C-O})(\text{E})$	Lsg. CCl_4

Die charakteristische Keto->C=O-Valenzschwingung im $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erscheint sehr langwellig bei 1678 cm^{-1} , so daß der polaren Grenzform, wie schon an zahlreichen anderen Beispielen⁹⁾ gezeigt wurde, erheblich mehr Gewicht zukommt:



Nimmt man für die beiden Komplexe, wie schon erwähnt, C_{3v} -Symmetrie an, so sind ferner drei IR-aktive $\delta(\text{Co-C-O})$ -Deformationsschwingungen der Rassen $A_1 + 2E$ zu erwarten. Mit Sicherheit läßt sich jedoch nur eine entartete $\delta(\text{Co-C-O})$ im Bereich zwischen 570 und 580 cm^{-1} auffinden, da die anderen Deformationsschwingungen entweder verdeckt sind oder im Bereich der Absorptionen des Triphenylphosphinliganden liegen.

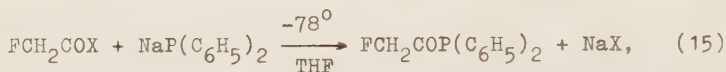
In Tab. 9 sind ferner die substituentenabhängigen Schwingungen ν_{1-3} - bzw. $\gamma(\text{P-C}_{\text{aromat}})$ des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden aufgeführt. Wegen der Quaternisierung des Phosphors ist insbesondere $\nu_2(\text{P-C}_{\text{aromat}})$ geringfügig nach kurzen Wellen verschoben. Auch die Schwingungen der Monofluormethylgruppe im $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{FCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurden in Tab. 9 zugeordnet. Mit größter Intensität erscheint hiervon im Spektrum die C-F-Absorption.

Tab. 9. SUBSTITUENTENABHÄNGIGE ABSORPTIONEN DES $P(C_6H_5)_3$ -LIGANDEN,
SOWIE EINIGE CHARAKTERISTISCHE FREQUENZEN DER FCH_2 -GRUPPE
VON $FCH_2COCo(CO)_3PR_3$ UND $FCH_2Co(CO)_3PR_3$ ($R = C_6H_5$) IN CM^{-1}

$FCH_2COCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$	$FCH_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$	Zuordnung	Phase
2936 s	2935 ss	$\nu_{as}(CH_2)$	fest, KBr
2860 ss	2872 ss	$\nu_s(CH_2)$	
1422 s	—	$\delta(CH_2)(bending)$	
1233 ss	1233 s	$\tau(CH_2)(twisting)$ oder $\gamma(CH_2)(wagging)$	
1094 m	1097 m	$\nu_1(P-C_6H_5)$	
1051 s	1054 ss	$\rho(CH_2)(rocking)$	
906 m	934 m	$\nu(C-F)$	
711 m, sch 706 m	709 s-m	$\nu_2(P-C_6H_5)$	
695 m	694 m	$\nu_2(P-C_6H_5) + \phi(C-C)$	
542 m 523 m-st	548 sch 528 m	$\gamma(P-C_6H_5)$	
?	?	$\nu_3(P-C_6H_5)$	

b) Darstellung von Monofluoracetyldiphenylphosphin und -arsin

Die unter a) beschriebene Reaktion wurde unter denselben Bedingungen nun auch auf den gegenüber dem $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^-$ -Anion schwächeren Elektronendonator $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ übertragen:



(X = Cl, Br).

Das monomere, hygroskopische, farblose Monofluoracetyldiphenylphosphin, $\text{FCH}_2\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, fällt nur in äußerst geringen Ausbeuten an und ist in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut löslich. Die Hochvakuumdestillation (Sdp. $62^\circ/10^{-3}$ Torr) bereitet Schwierigkeiten, da hierbei in großen Mengen noch unbekannte, kristallisierte Verbindungen anfallen, welche schlecht abtrennbar sind und die Analyseergebnisse verfälschen. Da nach Gl. 15 nur sehr wenig $\text{FCH}_2\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entsteht, konnte sein Verhalten bei höheren Temperaturen und gegenüber elementarem Sauerstoff nicht untersucht werden. Auffallend ist ferner, daß die Monofluor- im Gegensatz zur Trifluoracetylverbindung farblos ist, was mit den geringeren P-C_{Phenyl}-Doppelbindungsanteilen zusammenhängen dürfte, womit keine Möglichkeit mehr zur Ausbildung eines konjugierten Doppelbindungssystems besteht.

Abschließend wurde Gl. 15 auch auf die, im Vergleich zum $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ schwächere Lewis-Base $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ausgedehnt:



(X = Cl, Br)

Das Monofluoracetyldiphenylarsin, $\text{FCH}_2\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, stellt eine farblose, Haut und Schleimhäute reizende, bei ca. $70^\circ/10^{-3}$ Torr siedende Flüssigkeit dar, die sich in Tetra-

chlorkohlenstoff löst, und von Feuchtigkeit angegriffen wird. Strukturell kann das $\text{FCH}_2\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dem $\text{FCH}_2\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ an die Seite gestellt werden. Wenn man den Phosphor bzw. das Arsen als Zentralatom betrachtet, so sind die Liganden $\text{FCH}_2\text{CO-}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ trigonal pyramidal um die genannten Atome angeordnet:

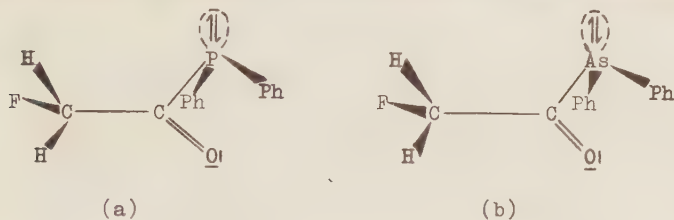


Fig. 4 a und b ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die IR-Spektren zeigen außerdem im Bereich der Keto- >C=O -Valenzschwingungen charakteristische Absorptionen, die auf das Vorliegen von Acylverbindungen hinweisen (z.B. $\text{FCH}_2\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 1753 sst, 1780 sst, Lösung in CCl_4 ; die beiden gleichstarken Banden lassen auf Rotationsisomere schließen).

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Umsetzungen werden in geschlossenen Apparaturen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Stickstoffatmosphäre bzw. im Hochvakuum vorgenommen. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer CrSO_4 -Lösung, die Trocknung durch conc. H_2SO_4 , KOH und P_4O_{10} .

Speziell die Perfluoracyliumsalze werden im wesentlichen in der durch Fig. 5 (S. 38) wiedergegebenen Apparatur dargestellt. - Auf der linken Seite befindet sich ein Reaktionskolben mit Intensivkühlung und einer Falle zur Synthese perfluorierter Acylhalogenide. In einem daran angeschlossenen intensivgekühlten Tropftrichter werden sie dann in kondensiertem - vorher mit P_4O_{10} getrocknetem SO_2 gelöst. - Die komplexen Silbersalze $\text{Ag}(\text{MF}_6)$ löst man im rechten unteren Teil der Apparatur auf einer Fritte mit getrocknetem SO_2 und saugt die gereinigte SO_2 -Lösung der Silbersalze in das ebenfalls intensivgekühlte Reaktionsgefäß (Mitte). Nach dem Zutropfen des entspr. perfluorierten Acylhalogenids wird die Reaktionsmischung mit einem Magneten gerührt. Im linken unteren Abschnitt der Apparatur erfolgt die Reinigung der gebildeten Acyliumsalze durch Filtrieren und das Abziehen des Lösungsmittels i.Hochvak.. Als Kühlmittel für die Intensivkühlung verwendet man Methanol, das durch einen Kryostaten (Modell UK 80 der Fa.

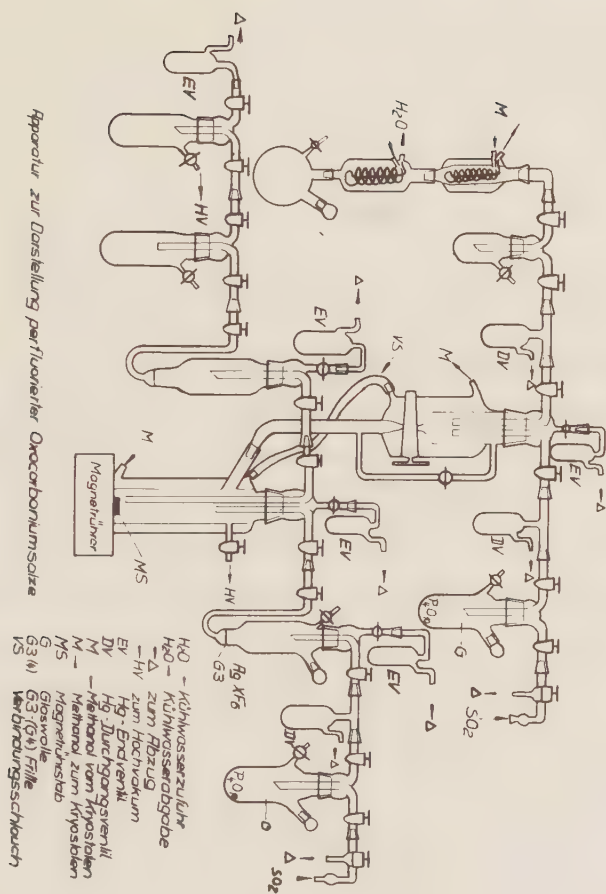


Fig. 5

Wobser, Lauda) gepumpt wird.

Bei der Darstellung des Monofluoracetylumsalzes vereinfacht sich die Apparatur: Sobald im Reaktionsgefäß die Lösung des Silbersalzes in flüss. SO_2 vorliegt, wird die äquivalente Menge Monofluoracetylhalogenid im Stickstoffgegenstrom durch den seitlichen Einfüllstutzen, der oben zum Aufsetzen des Tropftrichters verwendet wurde, einpipettiert.

Um jeglichen - auch örtlichen - Überdruck zu vermeiden, sind alle durch Hähne abschließbaren Einzelteile der Apparatur mit einem Quecksilber-Überdruckventil ausgestattet.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

Zur Darstellung der Anhydride $(\text{R}_f\text{-CO})_2\text{O}$, ($\text{R}_f = \text{CF}_3$, C_2F_5), erhitzt man die entspr. Perfluorcarbonsäuren mit einem Überschuß an P_4O_{10} 12 Stunden unter Rückfluß.

Benzoylbromid wird auf einem neuen Wege durch 24-stündiges Erhitzen von Benzoylchlorid mit einem doppelten Überschuß an Phosphortribromid unter Rückfluß gebildet. Nach zweimaliger Rektifikation unter vermindertem Druck erhält man ein sehr reines Produkt (IR-Spektrum!) vom Siedepunkt $102^\circ/14$ Torr in ca. 70 %iger Ausbeute.

Die käuflichen Silbersalze $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{As}$, Sb) werden 1/2 Std. i. Hochvak. getrocknet, um evtl. vorhandene geringe Mengen HF zu entfernen. Außerdem wird $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ auf einer G3-Fritte mit getrocknetem SO_2 gelöst, filtriert und anschließend durch Abziehen des Lösungsmittels nachgereinigt.

Das Natriumdiphenylphosphid gewinnt man durch Umsetzung von metallischem Natrium und zweimal aus Äthanol umkristal-

lisiertem, alkoholfreiem Triphenylphosphin, in flüssigem Ammoniak bei -78° , wobei als Nebenprodukte NaNH_2 und NaC_6H_5 anfallen, die durch Zugabe der entspr. Menge trockenen NH_4Br zerstört werden²⁷⁾. Nach Entfernen des flüss. NH_3 wird das Rohprodukt in THF aufgenommen, das Lösungsmittel i.Hochvak. abgezogen, das $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ von einer Fritte (G3) mit getrocknetem NH_3 gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein sehr reines Produkt, aus welchem durch Erhitzen auf dem Wasserbad i.Hochvak. die letzten Spuren $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entfernt werden.

Kaliumdiphenylarsenid wird aus metallischem Kalium und Triphenylarsin durch mehrstündiges Erhitzen in siedendem Dioxan, unter Rühren, Abfiltrieren in der Hitze, und Umkristallisieren des erhaltenen Produktes aus wenig Dioxan gewonnen.

Dimeres Tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt läßt sich aus dimerem Kobalttetracarbonyl und überschüssigem Triphenylphosphin in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur³¹⁾ darstellen.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam kann das $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ in THF-Suspension in das Natrium-triphenylphosphin-tricarbonyl-kobaltat(-1) überführt werden, welches aus der Lösung durch Abziehen des Lösungsmittels im freien Zustand isolierbar ist³⁷⁾.

Monofluoressigsäure erhält man durch alkalische Esterverseifung des $\text{FCH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ mit Bariumhydroxid, Freisetzen der Säure mit conc. H_2SO_4 und anschließender Vakuumdestillation^{21,40)}.

40) H.McCOMBIE und B.C.SAUNDERS, Nature (London) 158, 382 (1946).

Aus der Säure geht das $\text{FCH}_2\text{-COCl}$ durch Umsetzung mit sym.-Phthaloyldichlorid²²⁾ bzw. das Bromid durch Reaktion mit Phosphortribromid²¹⁾ hervor.

3. Bemerkungen zur Analyse

Für die Bestimmung von Phosphor, Arsen, Antimon und Fluor werden die Substanzen nach WURTZSCHMITT⁴¹⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol aufgeschlossen. Phosphor wird als MgNH_4PO_4 gefällt und nach dem Glühen als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgewogen, Arsen und Antimon jodometrisch titriert. Fluor analysiert man nach SEEL⁴²⁾ in einer von ihm entwickelten Apparatur, Kohlenstoff und Wasserstoff werden durch Elementaranalyse bestimmt. Kobalt wird als $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$ gefällt und ausgewogen oder komplexometrisch titriert, nachdem man mit Königswasser aufgeschlossen und mit conc. H_2SO_4 abgeraucht hat.

4. Bemerkungen zu den Messungen

Leitfähigkeitsmessungen werden in einem graduierten Gefäß mit 2 Platinelektroden (Widerstandskapazität $C = 0,46 \frac{1}{\text{cm}}$) vorgenommen, welches die Einführung der Substanz in Stickstoffatmosphäre und das Einkondensieren des SO_2 im Vakuum gestattet. Als Widerstandsmeßgerät dient ein Konduktoskop der Fa. Lautenschlager, München. Alle Messungen werden bei einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt. Bei -25° zeigt flüss. SO_2 , das mit P_4O_{10} getrocknet wurde, eine Eigenleitfähigkeit von $235\,000\,\Omega^{-1}$.

Zur Messung der IR-Spektren dient ein Beckmann IR 7-Doppel-

41) B.WURTZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, Nr.27 (1950).

42) F.SEEL, Angew.Chem. 76,532 (1964).

strahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl bzw. CsJ/Gitter-optik. Die Proben werden entweder in fester Form als KBr-Preßlinge, in Nujol-Suspension oder in Lösung bzw. als Film vermessen.

Die magnetischen Messungen werden nach der Methode von GOUY durchgeführt.

Die Molekulargewichte bestimmt man osmometrisch (Gerät: 301 Vapor Pressure Osmometer der Fa. Hewlett-Packard) in Chloroform oder Benzol.

II. Darstellung von Trifluoracetylum-hexafluoroantimonat(V) und -arsenat(V)

a) Protonenfreie Trifluoracetyl- und Pentafluorpropionylhalogenide

In einem 250 ccm Zweihalskolben mit Stickstoffanschluß werden x g (entspr. ca. 50 mMol) $(R_F-CO)_2O$ mit ca. 300 mMol Benzoylhalogenid sowie 0,1 ml abs. Pyridin 24 Stdn. unter Rückfluß (Intensivkühlung, vgl. untenstehende Tabelle) erhitzt. Zur Reinigung wird das entstandene Perfluoracylhalogenid in eine Falle destilliert.

	Angew. Menge x [in g]	Verwendetes Benzoylhalogenid	Temp.d.Inten- sivkühlg.[in °C]	Ausbeute [in %]
$(CF_3-CO)_2O$	10,5	C_6H_5-COCl	-60	75
	10,5	C_6H_5-COBr	-50	90
$(C_2F_5-CO)_2O$	15,5	C_6H_5-COCl	-45	66
	15,5	C_6H_5-COBr	-35	66

b) Trifluoracetylium-hexafluoroantimonat(V)

Das nach a) isolierte $\text{CF}_3\text{-COBr}$ wird in ca. 20 ml flüss. SO_2 gelöst und zu einer Lösung von 6,9 g (20 mmol) $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in 150 ml flüss. SO_2 getropft. Nach 4stdg. Rühren bei -25° wird filtriert (G4) und das SO_2 sowie überschüss. $\text{CF}_3\text{-COBr}$ bei -50° i. Hochvak. entfernt. Die Ausbeute beträgt, auf $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ bezogen, fast 100 %. Das bei -60° farblose, bei Raumtemp. schwach braune, extrem hygroskopische $[\text{CF}_3\text{-CO}][\text{SbF}_6]$ zersetzt sich beim raschen Erhitzen oberhalb 170° und löst sich gut in flüss. SO_2 und unter Zers. in anderen polaren Mitteln.

$\text{C}_2\text{F}_9\text{OSb}$ (332,8)

Ber. Sb 36,59 F 51,39 C 7,22

Gef. Sb 36,92 F 51,64 C 7,01

Äquivalentleitfähigkeit: 50,0 mg Subst. in 20,06 ml flüss. SO_2 (-25°), $\nu = 133,51 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 83,6 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Einwaage $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$: 20,76 mg.

Tab. 10. ABHÄNGIGKEIT DER SPEZIF. LEITFÄHIGKEIT DES $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$
VON DER TEMPERATUR

T [in $^\circ\text{C}$]	R [in Ω]	χ_{Subst} [in $10^{-4} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$]	μ_{Subst} [in $\text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$]	T [in $^\circ\text{C}$]	R [in Ω]	χ_{Subst} [in $10^{-4} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$]	μ_{Subst} [in $\text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$]
-15,5	2850	1,61	5,18	-55,0	2665	1,72	5,54
-21,5	2830	1,62	5,22	-60,0	2620	1,76	5,68
-25,5	2810	1,63	5,26	-65,0	2560	1,79	5,78
-31,0	2790	1,65	5,30	-68,0	2510	1,83	5,91
-36,0	2770	1,66	5,35	-70,0	2460	1,87	6,02
-40,0	2750	1,67	5,40	-73,0	2400	1,92	6,19
-45,0	2725	1,69	5,45	-75,0	2340	1,97	6,36
-50,5	2700	1,70	5,49				

Tab. 11. ABHÄNGIGKEIT DER SPEZIF. LEITFÄHIGKEIT DES $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$
DER KONZENTRATION

Gelöste Subst.-menge [in mg]	Konzentration c [in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	Widerstand R der SO_2 -Lösung [in Ω]	Verdünnung v [in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	Spezif. Leitfähigk. [in $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	Äquivalent-leitfähigkeit [in $\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1} \Omega^{-1}$]
50,0	$0,75 \cdot 10^{-2}$	725	133,50	6,26	83,57
111,7	$1,67 \cdot 10^{-2}$	410	59,58	11,07	66,07
158,3	$2,37 \cdot 10^{-2}$	328	42,17	14,0	59,04

Reaktion mit Benzol: 6,65 g (20 mmol) $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ werden bei -78° mit einem Überschuß von wasserfreiem Benzol versetzt. Beim Schmp. (6°) setzt schließlich unter Wärmeabgabe die Reaktion ein. Nach 4stdg. Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Durch Ansäuern mit eisgekühlter verd. Salzsäure, Trennung der wäbr. von der benzolischen Phase, Trocknen der letzteren mit CaCl_2 und anschließender Destillation wurde $\text{CF}_3\text{COC}_6\text{H}_5$, als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt, in 0,5 Proz. Ausb. erhalten.

c) Trifluoracetylum-hexafluoroarsenat(V)

Das nach a) erhaltene $\text{CF}_3\text{-COBr}$ wird in 20 ccm SO_2 gelöst und zu einer Suspension von 5,05 g (25 mmol) Ag AsF_6 in 100 ccm SO_2 getropft. Nach 24stdg. Rühren bei -60° filtriert man (G4) vom AgBr und nichtumgesetztem $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ und sublimiert bzw. destilliert bei -78° das SO_2 und überschüss. $\text{CF}_3\text{-COBr}$ i. Hochvak. ab. Ausb. 30 %. Das bei -78° fast farblose, hygroskopische und äußerst temperatur-empfindliche $[\text{CF}_3\text{-CO}][\text{AsF}_6]$ zerfällt oberhalb -57° in AsF_5 und $\text{CF}_3\text{-COF}$. Durch Kondensieren der gasförmigen Zersetzungsprodukte auf KF bzw. wäbr. KOH werden $\text{K}[\text{AsF}_6]$ und $\text{CF}_3\text{-CO}_2\text{K}$ genau im Mol-

verhältnis 1:1 gebildet und analytisch sowie IR-spektroskopisch identifiziert. Infolge der extremen Instabilität mußte auf eine quantitative Analyse und Leitfähigkeitsmessung (qualitativ bei -70° bestimmt!) der Verbindung verzichtet werden.

III. Darstellung von Monofluoracetylium-hexafluorantimonat(V)

Man pipettiert unter Stickstoff 1,4 g (10 mmol) FCH_2COEt oder 1,0 g (10 mmol) FCH_2COCl zu einer Lösung von 3,4 g (10 mmol) $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in 150 ml flüss. SO_2 bei -20° . Nach 2stdg. Reaktionszeit filtriert man (G4) die Lösung und entfernt das SO_2 i. Hochvak. bei -10° . Ausb. fast 100 %. — Das bei Raumtemperatur fast farblose, extrem hygroskopische $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ löst sich gut in flüss. SO_2 , mäßig in Nitromethan und unter Zers. in anderen polaren Lösungsmitteln.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_7\text{OSb}$ (280,8)

Ber. C 8,08 H 0,67 F 45,12 Sb 41,08

Gef. C 7,94 H 0,79 F 44,70 Sb 41,46

Äquivalentleitfähigkeit: 11,20 mg Subst. in 20,06 ml flüss.

SO_2 ($-20,0^{\circ}$), $\nu = 633,09 \text{ lMol}^{-1}$; $\mu_{-20^{\circ}} =$

$112,087 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Tab. 12. ABHÄNGIGKEIT DER SPEZIF. LEITFÄHIGKEIT DES $[FCH_2CO][SbF_6]$
VON DER TEMPERATUR

T [in °C]	R [in Ω]	κ_{Subst} [in $10^{-4} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$]	μ_{Subst} [in $\text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$]	T [in °C]	R [in Ω]	κ_{Subst} [in $10^{-4} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$]	μ_{Subst} [in $\text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$]
-74,5	3700	1,23	61,77	-40,0	2400	1,90	95,64
-70,0	3700	1,23	61,77	-35,0	2320	1,98	99,42
-65,0	3500	1,30	65,34	-30,0	2200	2,08	106,83
-60,0	3380	1,35	67,69	-24,5	2120	2,15	108,36
-55,0	3120	1,46	73,39	-20,0	2050	2,23	112,08
-50,0	2780	1,64	82,46	-15,0	2040	2,24	112,64
-45,0	2550	1,83	92,07	-11,0	2020	2,26	113,77

Reaktion mit Benzol: 2,8 g (10 mmol) $FCH_2COF \cdot SbF_5$ werden bei -30° mit einem Überschuß von wasserfreiem Benzol versetzt. Die beim Schmp. (6°) einsetzende Reaktion ist, nachdem man 1/4 Std. auf 50° erwärmt hat, beendet. Durch Ansäuern mit eisgekühlter verd. Salzsäure, Trennung der wäßr. von der benzolischen Phase, Trocknen der letzteren mit $MgSO_4$ und anschließender Rektifikation wurde $FCH_2CO-C_6H_5$ schließlich bei $70^\circ/6$ Torr in 3 proz. Ausb. als farbloses Öl erhalten und IR-spektroskopisch ($\nu_{C=O}$: 1694 sst und 1719 sst) sowie als 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 211° (Lit.: 213°) eindeutig identifiziert. Außerdem konnte das 2.4-DNP auch durch Elementaranalyse gesichert werden:

$C_{14}H_{11}FN_4O_4$ (318,3)

Ber. C 49,71 H 3,75

Gef. C 48,93 H 4,53

IV. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyldiphenylphosphinen

a) Perfluoracyldiphenylphosphine

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: Zur Lösung von Natriumdiphenylphosphid in THF läßt man bei -80° äquivalente Mengen des betreffenden Perfluoracylhalogenids bzw. -carbonsäureanhydrids in THF tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abpipettiert, das THF abgezogen und der Rückstand i.Hochvak. destilliert.

1. Trifluoracetyldiphenylphosphin

Einwaage: 10,0 g (75 mMol) CF_3COCl (oder
15,8 g (75 mMol) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$) und
15,6 g (75 mMol) $\text{NaF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Sdp. des $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: $102^{\circ}/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 30 % (bei Verwendung des Anhydrids: 10 %).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{OP}$ (282,2)

Ber. C 59,57 H 3,55 P 10,99 F 20,21

Gef. C 59,99 H 3,83 P 10,72 F 19,66

Mol.-Gew. 276 (osmometrisch in Chloroform)

2. Pentafluorpropionyl-diphenylphosphin

Einwaage: 13,6 g (75 mMol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COCl}$ (oder
23,3 g (75 mMol) $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$) und
15,6 g (75 mMol) $\text{NaF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Sdp. des $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: $109-111^{\circ}/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 5 % (bei Verwendung des Anhydrids: 1-2 %).

$C_{15}H_{10}F_5OP$ (332,2)

Ber. P 9,34 F 28,61

Gef. P 9,16 F 28,43

Mol.-Gew. 312 (osmometrisch in Chloroform)

Die Perfluoracyldiphenylphosphine sind gelbe, ölige, i.Hochvak. destillierbare Flüssigkeiten, die sich, außer in Diäthyläther, in allen gängigen organischen Solvenzien - soweit sie nicht damit reagieren (Alkohole!) - lösen. Beim starken Erhitzen unter Normaldruck erleiden sie Decarbonylierung.

b) Perfluoralkyldiphenylphosphine

Werden die Perfluoracyldiphenylphosphine unter Luftabschluß bei Normaldruck erhitzt, so erfolgt bei einer - für die jeweilige Verbindung charakteristischen Temperatur CO-Abspaltung, wobei das betreffende Perfluoralkyldiphenylphosphin entsteht. Der Rückstand wird i.Hochvak. durch Destillation gereinigt.

1. Trifluormethyldiphenylphosphin

Einwaage: 2,8 g (10 mMol) $CF_3COP(C_6H_5)_2$,

Decarbonylierungstemperatur 175° .

Sdp. des $CF_3-P(C_6H_5)_2$: $105^\circ/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 40 %.

$C_{13}H_{10}F_3P$ (254,2)

Ber. C 61,42 H 3,94 P 12,20 F 22,44

Gef. C 60,70 H 4,00 P 11,92 F 22,62

2. Pentafluoräthyldiphenylphosphin

Einwaage: 1,0 g (30 mMol) $C_2F_5COP(C_6H_5)_2$,

Decarbonylierungstemperatur 190° .

Sdp. des $C_2F_5P(C_6H_5)_2$: $114-116^{\circ}/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 10 %.

$C_{14}H_{10}F_5P$ (304,2)

Ber. P 10,20 F 31,23

Gef. P 9,99 F 30,71

Mol.-Gew. 309 (osmometrisch in Benzol).

V. Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyldiphenylarsinen

Diese Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: Zu einer Lösung von $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in THF gibt man bei -78° äquivalente Mengen des entspr. Perfluoracylhalogenids bzw. des betr. Carbonsäureanhydrids. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur pipettiert man die entstandene Lösung vom Niederschlag ab, entfernt das THF, nimmt mit n-Heptan auf, filtriert über G3, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand i.Hochvak..

a) Trifluoracetyldiphenylarsin

Einwaage: 10,0 g (75 mMol) CF_3COCl (bzw.

15,8 g (75 mMol) $(CF_3CO)_2O$) und

33,3 g (75 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan.

Sdp. des $CF_3COAs(C_6H_5)_2$: $118-120^{\circ}/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 10 %.

$C_{14}H_{10}AsF_3O$ (326,1)

Ber. C 51,90 H 3,09 F 17,59 As 22,84

Gef. C 51,83 H 3,63 F 17,62 As 22,99

Mol.-Gew. 310 (osmometrisch in Chloroform)

b) Pentafluorpropionyldiphenylarsin

Einwaage: 13,6 g (75 mMol) C_2F_5COCl (bzw.
 23,3 g (75 mMol) $(C_2F_5CO)_2O$) und
 33,3 g (75 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan.

Sdp. des $C_2F_5COAs(C_6H_5)_2$: $128-130^\circ/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 2,5 %.

$C_{15}H_{10}AsF_5O$ (376,1)

Ber. C 47,91 H 2,66 As 19,92 F 25,27

Gef. C 48,55 H 3,55 As 20,09 F 24,72

Mol.-Gew. 355 (osmometrisch in Chloroform)

Beim Versuch, die obigen Verbindungen durch Erhitzen zu decarbonylieren, tritt Zersetzung ein, ohne daß Gasentwicklung zu beobachten wäre.

Werden Lösungen eines Perfluoracylhalogenids in THF zu Kaliumdiphenylstibid (aus $Sb(C_6H_5)_3$ und metall. Kalium) gegeben, so erfolgt Reduktion unter Abscheidung von metallischem Antimon.

VI. Das Verhalten von Monofluoracetylhalogeniden gegenüber metall-, phosphor- und arsenorganischen Lewis-Basen

a) Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl-kobalt

Eine Suspension von 1,62 g (ca. 2 mMol) $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$ in 100 ml THF wird mit Natriumamalga reduziert, anschließend filtriert (G3) und die Lösung auf 20 ml eingeeengt. Hierzu tropft man bei -78° eine Lösung von 0,39 g (ca. 4 mMol) FCH_2COCl bzw. 0,56 g (4 mMol) FCH_2COBr in 10 ccm THF und erwärmt die Reaktionsmischung auf Raumtemp.. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Hochvak. wird mit 80 ccm Diäthyläther

aufgenommen, über G3 filtriert, auf ca. 30 ccm eingeeengt und 80 ccm Petroläther zugesetzt. Dann kühlt man die Lösung auf -30° , wobei langsam gelbgrüne Kristalle ausfallen. Nach dem Abtrennen der überstehenden Lösung wird das $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dreimal mit je 20 ccm n-Heptan eluiert und i.Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 32 %. Die Substanz ist nicht luftempfindlich, jedoch werden Lösungen, insbesondere in halogenierten Kohlenwasserstoffen, rasch zersetzt.



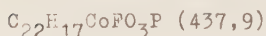
Ber. C 59,23 H 3,65 Co 12,65

Gef. C 59,20 H 3,71 Co 12,84

Mol.-Gew. 474 (osmometrisch in Benzol).

b) Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluormethyl-kobalt wird durch Decarbonylierung von 0,47 g (ca. 1 mMol)

$\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 25 ccm Toluol bei 55° erhalten. Nach 3-4 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet, und man erwärmt noch kurz auf 70° . Nach dem Abkühlen wird das Toluol i.Hochvak. abgezogen, der Rückstand mit ca. 50 ccm Diäthyläther aufgenommen, über G3 filtriert, auf die Hälfte eingeeengt, 50 ccm Petroläther zugesetzt und auf -78° abgekühlt. Hierbei fallen zitronengelbe Kristalle aus, die durch Filtrieren (G3) vom Lösungsmittel abgetrennt, dreimal mit ca. 10 ccm n-Heptan gewaschen und i.Hochvak. getrocknet werden. Die Substanz schmilzt bei $129-130^{\circ}$ u.Zers. und ist ebenso wie die Ausgangsverbindung an der Luft stabil. Weiterhin zeigt sie analoge Löslichkeitseigenschaften. Ausb. ca. 80 %.



Ber. C 60,29 H 3,88 Co 13,46

Gef. C 59,86 H 3,86 Co 13,26

Mol.-Gew. 450 (osmometrisch in Benzol).

c) Monofluoracetyldiphenylphosphin und -arsin

Diese Verbindungen stellt man nach folgender allgemeiner Vorschrift dar: Zur Lösung der betreffenden Lewis-Base in THF läßt man bei -78° die äquivalente Menge, in wenig THF gelöstes, Monofluoracetylhalogenid tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird vom Niederschlag abpipettiert und das THF i.Vak. abgezogen. Bei Verwendung von $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan als Elektronendonator nimmt man mit n-Heptan erneut auf, filtriert über G3 und entfernt das Lösungsmittel. Den Rückstand unterwirft man der Vakuumdestillation. Anschließend wird die so vorgereinigte Substanz i.Hochvak. an einen Kühlfinger (-75°) sublimiert.

Infolge der extremen Empfindlichkeit beider Substanzen erfolgt jedoch sehr schnell teilweise Zersetzung, weshalb die Analysenwerte zu niedrig ausfallen.

1. Monofluoracetyldiphenylphosphin

Einwaage: 4,8 g (50 mMol) FCH_2COCl (bzw.

7,1 g (50 mMol) FCH_2COBr) und

10,4 g (50 mMol) $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Sdp. des $\text{FCH}_2\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: $62-63^{\circ}/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: 0,5 - 1 %.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FOP}$ (246,2)

Ber. C 68,29 H 4,91

Gef. C 50,50 H 4,93

Mol.-Gew. 221 (osmometrisch in Chloroform).

2. Monofluoracetyldiphenylarsin

Einwaage: 4,8 g (50 mMol) FCH_2COCl (bzw.

7,1 g (50 mMol) FCH_2COBr) und

22,2 g (50 mMol) $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan.

Sdp. des $\text{FCH}_2\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: ca. $70^\circ/10^{-3}$ Torr.

Ausb.: unter 0,1 %.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{AsFO}$ (290,16)

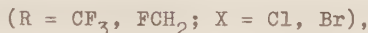
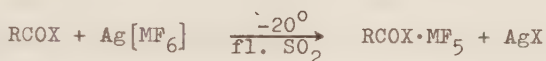
Ber. C 56,63 H 4,14

Gef. C 48,82 H 7,37.

ZUSAMMENFASSUNG

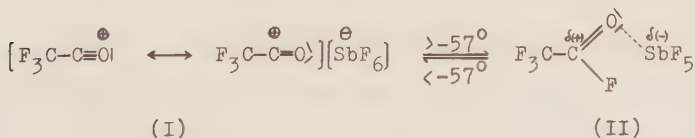
In der vorliegenden Arbeit werden vergleichende Untersuchungen über die Reaktionen mono- und perfluorierter Acylhalogenide mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen beschrieben.

Wie aus dem ersten Teil hervorgeht, gelingt durch Umsetzung fluorierter Carbonsäurehalogenide, RCOX ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{FCH}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), mit den wasserfreien Komplexen $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{As}$) in flüssigem SO_2 gemäß

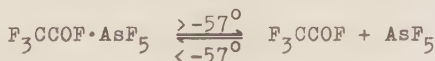


unterhalb -20° , die Darstellung der Additionsverbindungen $\text{RCOF} \cdot \text{MF}_5$.

Das $\text{F}_3\text{CCOF} \cdot \text{SbF}_5$ ist aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen und IR-Untersuchungen unterhalb des Siedepunktes von CF_3COF (-57°) ionogen zu formulieren, entspr. $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (I), oberhalb dieser Grenztemperatur besitzt es dagegen weitgehend die Struktur des polarisierten Donor-Acceptor-Komplexes (II):



Während Trifluoracetylfluorid-arsenpentafluorid bereits oberhalb des Siedepunktes von CF_3COF nach



zerfällt, reagiert der ionogen vorliegende Anteil des thermisch stabileren Trifluoracetylium-hexafluoroantimonats(V)

bei 6° mit Benzol zu Trifluoracetophenon, $\text{CF}_3\text{COC}_6\text{H}_5$, das als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 175°) nachgewiesen wird.

Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO_2 zeigen, daß auch $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ unterhalb -20° weitgehend salzartig, entsprechend $[\text{FCH}_2\text{CO}][\text{SbF}_6]$, gebaut ist. FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen mit Benzol ergeben Monofluoracetophenon (Sdp. 70°/6 Torr), das IR-spektroskopisch sowie als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 211°) identifiziert wurde.

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten mono- und perfluorierter Acylhalogenide bzw. -carbonsäureanhydride gegenüber phosphor-, arsen- und metallorganischen Elektronendonatoren.

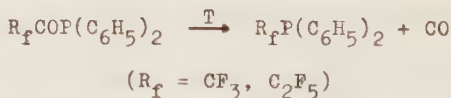
Durch Umsetzung von protonenfreien Monofluor- bzw. Perfluoracylhalogeniden oder -carbonsäureanhydriden mit $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gelingt gemäß



($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{FCH}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCOR}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{Z} = \text{P}, \text{As}$)

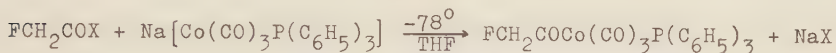
die Darstellung der kovalenten, monomeren und hydrolyseempfindlichen Perfluoracyldiphenylphosphine bzw. -arsine.

Während die perfluorierten Phosphorverbindungen beim Erhitzen unter Luftabschluß CO abspalten und hierbei in die entsprechenden Perfluoralkyldiphenylphosphine übergehen,



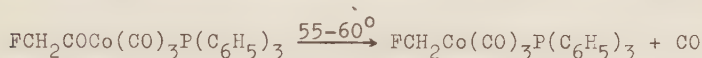
unterliegen die analogen Perfluoracyldiphenylarsine einer Zersetzung, ohne CO zu eliminieren.

Bei der Einwirkung von Monofluoracetylhalogeniden auf die starke Lewis-Base $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$ gemäß



(X = Cl, Br)

entsteht schließlich Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluoracetyl-kobalt, welches beim Erwärmen auf $55-60^\circ$ unter CO-Abspaltung das thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabile Tricarbonyl-triphenylphosphin-monofluormethyl-kobalt ergibt:



Diesen Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß eine Acylverbindung nur dann decarbonyliert werden kann, wenn die Keto-gruppe gleichzeitig und unmittelbar von einem elektronegativen Alkylrest und einem starken Elektronendonator umgeben ist.

Die Strukturen und Bindungsverhältnisse sämtlicher neu dargestellter Verbindungen werden durch IR-spektroskopische Untersuchungen erhärtet.

Lebenslauf

Helmut Werner Kranz,
geboren am 2. Dezember 1939 in Nürnberg
als Sohn des Kraftfahrers Gustav Kranz
und seiner Ehefrau Margarete, geb. Kipf.
Seit dem 8. August 1967 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1946 - 1950 Volksschule in Nürnberg
1950 - 1959 Oberrealschule an der Wölckernstraße
in Nürnberg, Reifezeugnis dieser Schule
vom 15. Juli 1959.

Seit dem Wintersemester 1959/60 Studium der Chemie an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 3. Dezember 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 7. März 1966

Diplomarbeit vom Mai 1965 - Februar 1966:

"Über perfluorierte Alkyl-oxocarbonium-hexafluoro-
antimonate(V), -arsenate(V) und -phosphate(V)."

Seit Juli 1965 wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794